

## 論文の内容の要旨

論文題目 塩素吸着したシリコン表面の光誘起エッチング

氏名 天清 宗山

本論文は、塩素を吸着したシリコン表面に強度・波長を制御した紫外光を照射することにより誘起される非熱的なエッチング現象の原子過程を明らかにするための実験的研究に関するものである。

近年シリコンデバイスプロセスの発展にともない、“ナノレベルでの表面状態の制御”に対する要請が強まっている。“電子励起による原子移動”現象、中でも“DIET (Desorption Induced by Electron Transition)”は非熱的反應過程として工学的にも学術的にも興味深い研究対象である。DIET の応用としては、例えば「ステップエッジ等の優先的エッチングによる完全表面の実現」が考えられる。このような究極の表面制御を達成するためには、脱離機構の原子レベルでの理解が必要である。

電子励起脱離反應のメカニズムを明らかにするためには脱離サイト、励起過程、緩和過程、そして脱離種の情報が重要になる。シリコン-塩素系のばあい、3~5eV の光子エネルギーでは表面近傍の価電子バンドから Si-Cl の結合準位へ電子遷移が起こり、初期励起光に

波長選択性が期待されるので、この波長域での光エッチング現象の原子的機構を、エッチング速度の励起光波長依存性、強度依存性、偏光依存性、キネティクス等を測定することにより知見を得るべく実験を行った。試料には Si(111)面を用い、照射光は Nd:YAG パルスレーザーで励起された色素レーザーと OPO レーザーの第 2 高調波光を用いた。それぞれ 5ns,3ns のパルス幅を持ち、繰り返し周波数は 10Hz である。脱離の検出には、まず簡便な方法として予備的に AES と QMS を用いた。AES は原理的に脱離分子を同定できないこと、またプローブ電子線照射による Cl 脱離 (ESD: Electron Stimulated Desorption による) が起こってしまう問題がある。いっぽう、用いた QMS はカウンティング方式でないため検出能が低く、またフラグメントを起こすことにより一意的に脱離分子を同定することが難しい欠点がある。そこで、脱離分子を同定し高い測定感度で実験することが可能な MPI-TOF (MultiPhoton Ionization and Time of Flight) 装置を新たに立ち上げた。これは、多光子吸収により特定の分子を共鳴的にイオン化し、当該イオンを飛行時間測定により質量分析を行う方法である。

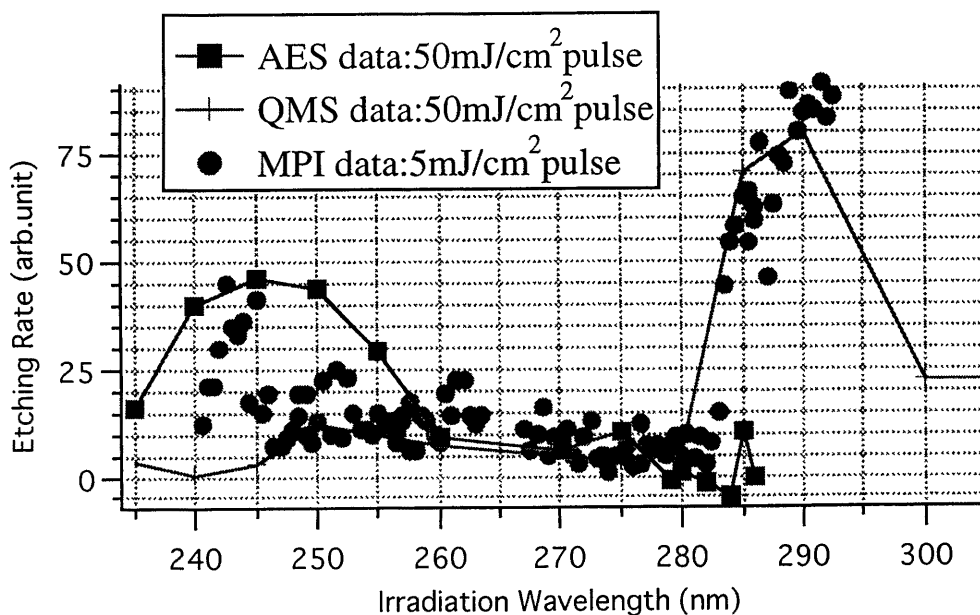
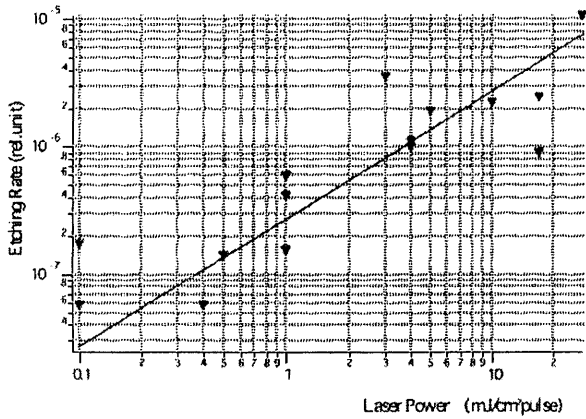
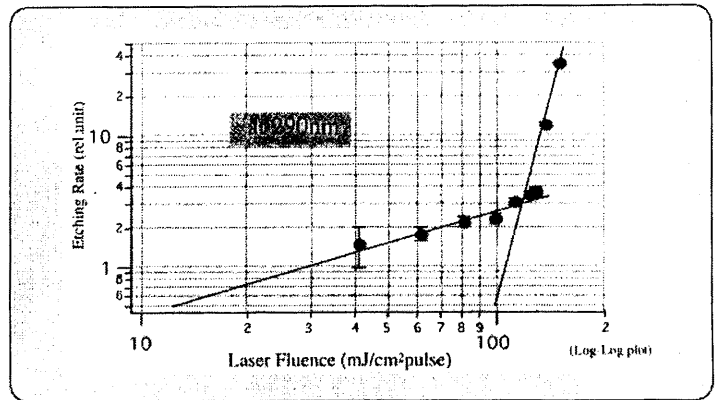


図 1 エッチング速度の照射光波長依存性。3 つの測定方法によるエッチング速度はピークが判別できるようにノーマライズしてある。MPI 測定での照射強度は他の測定に較べ一桁低い。



(a) 245nm Irradiation



(b) 290nm Irradiation

図 2 エッチング速度の照射光強度依存性。100mJ/cm<sup>2</sup>pulse よりも小さな強度領域ではエッチング速度は強度に比例していることがわかる。

実験に用いた強度領域では最初脱離は観測されず、繰り返しフラッシングに伴い希薄塩素雰囲気下の熱エッチングによって micro facet が形成すると初めてエッチングが起こることが分かった。

照射光波長依存性を測定したところ、予備実験・本実験ともに 290nm, 245nm 付近に二つのピーク（それぞれ  $\alpha$ 、 $\beta$  と名付ける）が存在することを見いだした（図 1）。両ピークともに低照射強度（100mJ/cm<sup>2</sup>pulse）においてはエッチング速度が強度に比例することから、非熱的なエッチング現象であると結論できる（図 2）。

QMS、MPI とともに SiCl<sup>+</sup>として検出される脱離分子は、MPI のイオン化波長依存性から SiCl<sub>2</sub> であることが分かった。また SiCl<sub>2</sub> 脱離のキネティクスを調べるため、脱離収量の延べ照射量に対する依存性を測定したが、 $\alpha$ 、 $\beta$  両ピークともに簡単な一次反応で解析出来ないことが分かった。本実験においては、光照射前の初期状態を表面の Si 原子に対して一つの塩素が吸着している状態として実験を行っている。この場合、SiCl<sub>2</sub> 脱離の原子過程は、塩素原子拡散・脱離サイトへの捕獲による SiCl<sub>2</sub> 生成過程と SiCl<sub>2</sub> 脱離過程とが考えられるが、この実験結果は、光によって促進される原子過程が SiCl<sub>2</sub> 脱離ではないことを示している。

これらの実験結果のもとづき、初期励起過程と脱離に到る原子過程を考察した。

$\alpha$ ピークに関しては、Si バルク結晶の  $E_2$  吸収ピークとピーク位置が一致し、また励起スペクトルを再現するためには、光生成キャリアの拡散長  $\Lambda$  が  $\sim 1\text{nm}$  と極めて短くなる必要があることから、“表面近傍で励起されたホットキャリア（ホール）が表面の Si-Si バックボンドに（共鳴的に）捕獲される”というモデルが考えられる。

いっぽう、 $\beta$ ピークに関しては、初期励起がシリコン基板吸収か表面分子種の直接励起か、偏光依存性の測定結果からは明確な結論が出ていない。しかし、ピーク波長から推定すると、初期励起は価電子バンドから表面バンドへの励起が関与すると推定され、また、Cl-Si(111)7\*7 表面に吸着される塩素原子が STM 探針からの電子注入によって拡散が誘起される現象とその機構に照らし合わせると、“価電子帯頂上から Si-Si バックボンド由来の反結合表面バンドに励起された電子が表面の Si-Cl 反結合軌道に共鳴的に遷移、捕獲され、結合を不安定化→塩素原子の拡散→ $\text{SiCl}_2$  の形成→ $\text{SiCl}_2$  の脱離に到る”というモデルが考えられる。このモデルの妥当性は、STM などを用いて、塩素原子の表面拡散がこの波長の光照射によって促進されるか否か調べることにによって明らかにされるであろう。

本研究で紫外域に見いだされた光誘起エッチングの2つの励起ピークに対応する初期電子励起は、いずれも表面バンドへのキャリア励起を引き起こしていると考えられ、その意味では、当初期待していた表面の特定サイトを直接励起して選択的にエッチングできる可能性は、この系では低い。しかし、最終的な特定脱離サイトへキャリアが局在しやすいようなバンド励起を、初期励起で制御できる可能性は残っており、今後の研究の課題である。